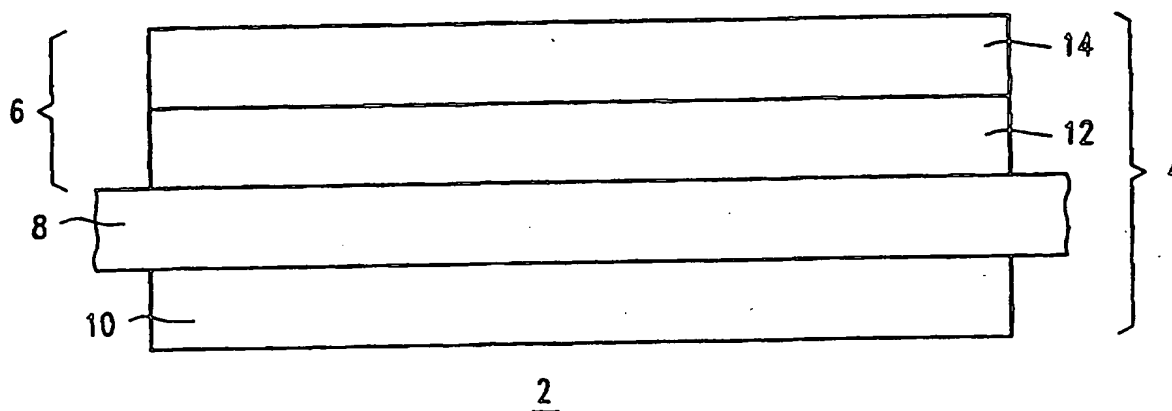


PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>H01M 8/12</b>	<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 98/43308</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>1. Oktober 1998 (01.10.98)</b>
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/DE98/00660</b> (22) Internationales Anmeldedatum: <b>5. März 1998 (05.03.98)</b>  (30) Prioritätsdaten: 197 11 684.1                      20. März 1997 (20.03.97)                      DE  (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE).</b>  (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>LANDES, Harald [DE/DE]; Waldstrasse 38, D-90607 Rückersdorf (DE). RICHTER, Franz [DE/DE]; Ansbacher Strasse 6, D-91077 Neunkirchen (DE). SCHICHL, Hermann [AT/DE]; Hans-Sachs-Strasse 30, D-91207 Lauf (DE).</b>		(81) Bestimmungsstaaten: <b>AU, CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b>  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.          Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>

 (54) Title: **HIGH-TEMPERATURE FUEL CELLS WITH A COMPOSITE MATERIAL CATHODE**

 (54) Bezeichnung: **HOCHTEMPERATUR-BRENNSTOFFZELLE MIT VERBUNDSTOFF-KATHODE**


## (57) Abstract

The invention relates to a high-temperature fuel cell (2) with a cathode (6) comprising at least one first layer (12) containing 30–60 wt. % of a first electrolyte made of zirconium oxide ( $ZrO_2$ ) and at least an amount of scandium oxide ( $Sc_2O_3$ ), thereby providing high ionic conductivity for said cathode (6). Ionic conductivity is substantially preserved independently of operating time (t).

## (57) Zusammenfassung

Bei der vorliegenden Hochtemperatur-Brennstoffzelle (2) mit einer Kathode (6), die wenigstens eine erste Lage (12) umfaßt, enthält die erste Lage (12) 30 bis 60 Gew.-% eines ersten Elektrolyten aus Zirkoniumoxid  $ZrO_2$  und aus mindestens einem Anteil Scandiumoxid  $Sc_2O_3$ . Durch diese Maßnahme wird eine hohe ionische Leitfähigkeit für die Kathode (6) erreicht. Außerdem bleibt die ionische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Betriebsdauer t im wesentlichen erhalten.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Beschreibung

## HOCHTEMPERATUR-BRENNSTOFFZELLE MIT VERBUNDSTOFF-KATHODE

- 5 Die Erfindung bezieht sich auf eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle.

Es ist bekannt, daß bei der Elektrolyse von Wasser die Wassermoleküle durch elektrischen Strom in Wasserstoff  $H_2$  und Sauerstoff  $O_2$  zerlegt werden. In einer Brennstoffzelle läuft dieser Vorgang in umgekehrter Richtung ab. Durch eine elektrochemische Verbindung von Wasserstoff  $H_2$  und Sauerstoff  $O_2$  zu Wasser entsteht elektrischer Strom mit hohem Wirkungsgrad und, wenn als Brenngas reiner Wasserstoff  $H_2$  eingesetzt wird, ohne Emission von Schadstoffen und Kohlendioxid  $CO_2$ . Auch mit technischen Brenngasen, beispielsweise Erdgas oder Kohlegas, und mit Luft (die zusätzlich mit Sauerstoff  $O_2$  angereichert sein kann) anstelle von reinem Sauerstoff  $O_2$  erzeugt eine Brennstoffzelle deutlich weniger Schadstoffe und weniger Kohlendioxid  $CO_2$  als andere Energieerzeuger, die mit fossilen Energieträgern arbeiten. Die technische Umsetzung des Prinzips der Brennstoffzelle hat zu unterschiedlichen Lösungen, und zwar mit verschiedenartigen Elektrolyten und mit Betriebstemperaturen  $T$  zwischen  $80\text{ }^{\circ}C$  und  $1000\text{ }^{\circ}C$ , geführt.

25

In Abhängigkeit von ihrer Betriebstemperatur  $T$  werden die Brennstoffzellen in Nieder-, Mittel- und Hochtemperatur-Brennstoffzellen eingeteilt, die sich wiederum durch verschiedene technische Ausführungsformen unterscheiden.

30

- Bei dem aus einer Vielzahl von Hochtemperatur-Brennstoffzellen sich zusammensetzenden Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel (in der Fachliteratur wird ein Brennstoffzellenstapel auch "Stack" genannt) liegen unter einer oberen Verbundleiterplatte, welche den Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel abdeckt, der Reihenfolge nach wenigstens eine Schutzschicht, eine Kontaktschicht, eine Elektrolyt-Elektroden-Einheit, eine weitere Kontaktschicht, eine weitere Verbundleiterplatte usw.
- 10 Die Elektrolyt-Elektroden-Einheit umfaßt dabei zwei Elektroden und einen zwischen den beiden Elektroden angeordneten als Membran ausgeführten Festelektrolyten. Dabei bilden jeweils eine zwischen benachbarten Verbundleiterplatten liegende Elektrolyt-Elektroden-Einheit mit den beidseitig an der Elektrolyt-Elektroden-Einheit unmittelbar anliegenden Kontakt-
- 15 schichten eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle, zu der auch noch die an den Kontaktschichten anliegenden Seiten jeder der beiden Verbundleiterplatten gehören. Dieser Typ und weitere Brennstoffzellen-Typen sind beispielsweise aus dem "Fuel Cell Handbook" von A. J. Appleby und F. R. Foulkes, 1989, Seiten
- 20 440 bis 454, bekannt.

Die Leistungsfähigkeit der Elektroden der Elektrolyt-Elektroden-Einheit der Hochtemperatur-Brennstoffzelle ist mitbestimmend für den Wirkungsgrad der gesamten Hochtemperatur-Brennstoffzelle. Wesentliche Parameter sind dabei die Geschwindigkeit der Umwandlung des jeweiligen Betriebsmittels in Elektronen, Ionen und Reaktionsprodukte bei der elektrochemischen Reaktion, die Geschwindigkeit des Transportes des Betriebsmittels zum Ort der elektrochemischen Reaktion sowie die

25

30 Leitfähigkeit für Elektronen und Ionen, die für den Ablauf

der elektrochemischen Reaktion erforderlich sind. Die erforderliche Elektronenleitfähigkeit der Anode wird in der Regel durch ein sogenanntes „Cermet“ erreicht, das ein Gerüst aus Metallkörnern (zum Beispiel Nickel Ni) enthält und durch ein  
5 geeignetes Füllmaterial auch eine Ionenleitfähigkeit aufweist. Bei der Kathode wird im allgemeinen eine elektronenleitfähige Keramik verwendet, die ebenfalls auch ionenleitfähig ist. Für die Ionenleitfähigkeit der Struktur enthalten die beiden Elektroden und die Membran jeweils einen entsprechenden Elektrolyten.  
10

Ein wesentliches Problem besteht im Erreichen einer ausreichenden Ionenleitfähigkeit im Werkstoff der jeweiligen Elektrode. Außerdem muß diese Ionenleitfähigkeit über die gesamte  
15 Betriebsdauer  $t$  der Hochtemperatur-Brennstoffzelle zur Verfügung stehen. Um dies zu erreichen wird bei einer als Kathode ausgeführten Elektrode ein Elektrolyt einem elektrisch leitenden Grundwerkstoff beigemischt. Als Grundwerkstoff kann beispielsweise ein Lanthanstrontiummanganat  $\text{La}_x\text{Sr}_y\text{MnO}_3$  verwendet werden.  
20

Bei den aus dem Stand der Technik bekannten Kathoden besteht der Elektrolyt der Kathode aus einem Zirkoniumdioxid  $\text{ZrO}_2$ , dem ein Anteil von Yttriumoxid  $\text{Y}_2\text{O}_3$  beigemischt ist. Enthält  
25 der Elektrolyt Zirkoniumdioxid  $\text{ZrO}_2$  mit einer Beimischung von 8 Mol-% Yttriumoxid  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , so weist die Kathode bei einer Betriebstemperatur  $T$  von annähernd  $850^\circ\text{C}$  einen Wert von ungefähr  $13,3 \Omega\text{cm}$  für den ionischen Widerstand auf. Bei einer Betriebsdauer  $t$  von über 1000 Stunden verschlechtert sich  
30 dieser Wert für die ionische Leitfähigkeit der Kathode auf 22

$\Omega\text{cm}$ . Wird dem Zirkoniumdioxid  $\text{ZrO}_2$  ein Anteil von 10 Mol-% Yttriumoxid  $\text{Y}_2\text{O}_3$  beigemischt, so hat die Kathode einen höheren Wert von angenähert 17,3  $\Omega\text{cm}$  für den ionischen Widerstand. Allerdings zeigt dieser Werkstoff für die Elektrode bei der Betriebstemperatur  $T$  von angenähert 850 °C in Abhängigkeit von der Betriebsdauer  $t$  kein Alterungsverhalten, d.h. im wesentlichen keine Verschlechterung des Wertes für den elektrischen Widerstand und damit auch des Wertes für die ionische Leitfähigkeit der Kathode.

10

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle mit einer Kathode anzugeben, die eine hohe ionische Leitfähigkeit für die Kathode aufweist und eine Verschlechterung der Leitfähigkeit für die Kathode mit einer zunehmenden Betriebsdauer  $t$  weitgehend vermeidet.

15

Diese Aufgabe wird gemäß der Erfindung durch eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle mit einer Kathode gelöst, die wenigstens eine erste Lage umfaßt, die 30 bis 60 Gew.-% eines ersten Elektrolyten enthält und der erste Elektrolyt Zirkoniumoxid  $\text{ZrO}_2$  mit einem Anteil Scandiumoxid  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  enthält.

20

Wird Scandiumoxid  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  im ersten Elektrolyten der Kathode anstelle von Yttriumoxid  $\text{Y}_2\text{O}_3$  verwendet, so wird der Wert für den elektrischen Widerstand der Kathode gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Kathoden wesentlich verringert (zum Beispiel halbiert). Damit wird zugleich die ionische Leitfähigkeit wenigstens verdoppelt. Außerdem bleibt die ionische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Betriebsdauer  $t$  im wesentlichen erhalten.

30

Vorzugsweise sind 8 bis 13 Mol-% Scandiumoxid  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  im ersten Elektrolyten enthalten.

Insbesondere können 9 bis 11 Mol-% Scandiumoxid  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  im ersten Elektrolyten enthalten sein. Dieser verwendete Bereich für das Scandiumoxid  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  hat sich experimentell am günstigsten für die Verbesserung der ionischen Leitfähigkeit der Kathode erwiesen.

10 In einer weiteren Ausgestaltung sind angenähert 10 Mol-% Scandiumoxid  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  im ersten Elektrolyten enthalten. Bei einer Betriebstemperatur  $T$  von angenähert  $850^\circ\text{C}$  hat der ionische Widerstand einen Wert von ungefähr  $6,2\ \Omega\text{cm}$ . Der Vergleich mit einem Elektrolyten, der 10 Mol-% Yttriumoxid  $\text{Y}_2\text{O}_3$  anstelle von Scandiumoxid  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  enthält und einen ionischen Widerstand von angenähert  $17,3\ \Omega\text{cm}$  aufweist, zeigt, daß der ionische Widerstand bei der Verwendung von 10 Mol-% Scandiumoxid  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  wenigstens um einen Faktor 2 verringert wird. Der Scandiumoxid  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  enthaltende erste Elektrolyt weist in Abhängigkeit von der Betriebsdauer  $t$  im wesentlichen keine Erhöhung des ionischen Widerstandes auf. Damit ist der Wert für die ionische Leitfähigkeit gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Kathoden um wenigstens den Faktor 2 verbessert.

25

Vorzugsweise ist 40 bis 70 % eines Lanthanstrontiummanganat  $\text{La}_x\text{Sr}_y\text{MnO}_3$  in der ersten Lage enthalten. Das Lanthanstrontiummanganat  $\text{La}_x\text{Sr}_y\text{MnO}_3$  ist der elektrisch leitende Grundwerkstoff zum Beimischen des ersten Elektrolyten.

30

Insbesondere kann das Lanthanstrontiummanganat  $\text{La}_x\text{Sr}_y\text{MnO}_3$  unterstöchiometrisch sein, d.h. die Summe aus x und y ist kleiner 1. Durch den Einsatz von unterstöchiometrischem Lanthanstrontiummanganat  $\text{La}_x\text{Sr}_y\text{MnO}_3$  wird die Bildung von Lanthanzirkonat weitgehend vermieden und dadurch eine Verschlechterung der ionischen Leitfähigkeit verhindert.

In einer weiteren Ausgestaltung ist für das Lanthanstrontiummanganat  $\text{La}_x\text{Sr}_y\text{MnO}_3$  x etwa gleich 0,78 und y etwa gleich 0,2. Diese Werte für x und y haben sich in der Praxis bewährt.

Vorzugsweise ist bis zu 1 Mol-% Aluminiumoxid  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Elektrolyten enthalten. Scandium Sc weist nahezu den gleichen Ionenradius wie Zirkonium Zr auf, was zu einer geringen Gitterverzerrung und demzufolge zu einer ausreichenden Ionenleitfähigkeit führt. Die Stabilität dieser Struktur wird durch die Zugabe von Aluminiumoxid  $\text{Al}_2\text{O}_3$  noch weiter erhöht.

In einer weiteren Ausgestaltung umfaßt die Kathode eine zweite Lage aus unterstöchiometrischem Lanthanstrontiummanganat  $\text{La}_x\text{Sr}_y\text{MnO}_3$ , die auf einer Seite der ersten Lage angeordnet ist. Diese zweite Lage fördert das Abgreifen des elektrischen Stromes I aus der Hochtemperatur-Brennstoffzelle.

Wie bereits erwähnt, enthält die Hochtemperatur-Brennstoffzelle üblicherweise eine Elektrolyt-Elektroden-Einheit, die die Kathode, eine Anode und eine zwischen den beiden angeordnete Membran umfaßt. Vorzugsweise enthält die Membran Zirkoniumoxid  $\text{ZrO}_2$  mit einem Anteil von 8 bis 13 Mol-% Scandiumoxid  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . Die Membran der Elektrolyt-Elektroden-Einheit, mit anderen Worten der Werkstoff am Ort der elektrochemischen



Reaktion, enthält vorzugsweise dieselben Komponenten wie der erste Elektrolyt der Kathode. Dadurch wird die ionische Leitfähigkeit der Membran zusätzlich verbessert und zudem der thermische Ausdehnungskoeffizient an denjenigen des Werkstoffes der Kathode angepaßt.

Insbesondere kann die Anode 40 bis 70 Gew.-% Nickel Ni und 30 bis 60 Gew.-% eines zweiten Elektrolyten enthalten, der Zirkoniumoxid  $ZrO_2$  mit einem Anteil von 8 bis 13 Mol-% Scandiumoxid  $Sc_2O_3$  enthält. Dadurch wird die ionische Leitfähigkeit der Anode gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Anoden verbessert.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen sind in den Unteransprüchen beschrieben.

Zum besseren Verständnis der Erfindung und ihrer Weiterbildungen wird ein Ausführungsbeispiel anhand einer Figur, die einen schematischen Ausschnitt aus einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle darstellt, erläutert.

Gemäß der FIG umfaßt eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle 2 eine Festelektrolyt-Elektroden-Einheit (Einheit 4). Die Einheit 4 besteht aus einer Kathode 6, einer Membran 8 und einer Anode 10, die in dieser Reihenfolge übereinander oder untereinander angeordnet sind. Die Einheit 4 ist zwischen zwei nicht näher dargestellten Verbundleiterplatten zum Versorgen der Einheit 4 mit Betriebsmitteln angeordnet.

Die Kathode 6 umfaßt eine erste 12 und eine zweite Lage 14, wobei die erste Lage 12 auf der Membran 8 angeordnet ist. Die

erste Lage 12 der Kathode 6 besteht aus 30 bis 60 Gew.-% eines ersten Elektrolyten und 40 bis 70 Gew.-% eines Lanthanstrontiummanganats  $\text{La}_x\text{Sr}_y\text{MnO}_3$  handelsüblicher Reinheit. Dabei enthält der erste Elektrolyt Zirkoniumoxid  $\text{ZrO}_2$  mit einem Anteil von 8 bis 13 Mol-% Scandiumoxid  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ .

Vorzugsweise beträgt der Anteil an Scandiumoxid  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  im ersten Elektrolyten 9 bis 11 Mol-%, insbesondere angenähert 10 Mol-%.

10

Lanthanzirkonat im ersten Elektrolyten kann zu einer Verschlechterung der ionischen Leitfähigkeit der Kathode 6 führen. Die Bildung von Lanthanzirkonat wird jedoch weitgehend vermieden, indem unterstöchiometrisches Lanthanstrontiummanganat  $\text{La}_x\text{Sr}_y\text{MnO}_3$  verwendet ist, d.h. die Summe aus x und y ist kleiner 1. Vorzugsweise ist x gleich 0,78 und y gleich 0,2. Außerdem ist dem ersten Elektrolyten der Kathode 6 zum Stabilisieren der Gitterstruktur 1 Mol-% Aluminiumoxid  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beigemischt.

20

Der Wert für die Dicke der ersten Lage 12 der Kathode 6 beträgt 35  $\mu\text{m}$  (allgemeiner: zwischen 5 und 50  $\mu\text{m}$ ). Durch diese Maßnahme ist eine ausreichende elektrochemische Aktivität der Kathode 6 und damit der gesamten Hochtemperatur-Brennstoffzelle 2 bei Betriebstemperaturen T zwischen 750 und 850 °C gewährleistet.

Die auf der ersten Lage 12 angeordnete zweite Lage 14 besteht aus einem Lanthanstrontiummanganat  $\text{La}_x\text{Sr}_y\text{MnO}_3$ . Der Wert für die Dicke der zweiten Lage 14 beträgt wenigstens 15  $\mu\text{m}$ . Diese

kann aber auch bis zu 100  $\mu\text{m}$  dick sein. Dadurch wird eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit der Kathode 6 erreicht.

- 5 Die Membran 8, die zwischen der Kathode 6 und der Anode 10 angeordnet ist, besteht aus einem Zirkoniumoxid  $\text{ZrO}_2$  mit einem Anteil von 8 bis 13 Mol-% Scandiumoxid  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . Die Membran 8 der Einheit 4, d.h. der Werkstoff am Ort der elektrochemischen Reaktion, besteht vorzugsweise aus denselben Komponenten wie der erste Elektrolyt der Kathode 6, möglicherweise in  
10 etwas veränderten Konzentrationen. Dadurch ist die ionische Leitfähigkeit der Membran 8 gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Membranen verbessert und zudem der thermische Ausdehnungskoeffizient an denjenigen des Werkstoffes der  
15 Kathode 6 angepaßt.

Die Anode 10 besteht aus 30 bis 60 Gew.-% eines zweiten Elektrolyten und 40 bis 70 Gew.-% Nickel Ni, wobei der zweite Elektrolyt Zirkoniumoxid  $\text{ZrO}_2$  mit einem Anteil von 8 bis 13  
20 Mol-% Scandiumoxid  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  enthält. Durch diese Maßnahme wird auch die ionische Leitfähigkeit der Anode 10 der Einheit 4 gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Anoden verbessert.

- 25 Durch die Verwendung von Scandiumoxid  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  im ersten Elektrolyten der ersten Lage 12 der Kathode 6 anstelle von Yttriumoxid  $\text{Y}_2\text{O}_3$  wird der ionische Widerstand der Kathode gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Kathoden wenigstens halbiert. Außerdem bleibt die ionische Leitfähigkeit in  
30 Abhängigkeit von der Betriebsdauer  $t$  der Hochtemperatur-

Brennstoffzelle 2 weitgehend konstant, d.h. daß keine Alterung des ersten Elektrolyten zu beobachten ist.

## Patentansprüche

1. Hochtemperatur-Brennstoffzelle (2) mit einer Kathode (6),  
die wenigstens eine erste Lage (12) umfaßt, die 30 bis 60  
5 Gew.-% eines ersten Elektrolyten aus Zirkoniumoxid  $ZrO_2$  und  
aus mindestens einem Anteil Scandiumoxid  $Sc_2O_3$  enthält.
2. Hochtemperatur-Brennstoffzelle (2) nach Anspruch 1,  
g e k e n n z e i c h n e t d u r c h 8 bis 13 Mol-%  
10 Scandiumoxid  $Sc_2O_3$  im ersten Elektrolyten.
3. Hochtemperatur-Brennstoffzelle (2) nach Anspruch 1,  
g e k e n n z e i c h n e t d u r c h 9 bis 11 Mol-%  
Scandiumoxid  $Sc_2O_3$  im ersten Elektrolyten.
- 15 4. Hochtemperatur-Brennstoffzelle (2) nach Anspruch 1,  
g e k e n n z e i c h n e t d u r c h angenähert 10 Mol-%  
Scandiumoxid  $Sc_2O_3$  im ersten Elektrolyten.
- 20 5. Hochtemperatur-Brennstoffzelle (2) nach einem der vorher-  
gehenden Ansprüche,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß 40 bis 70  
Gew.-% eines Lanthanstrontiummanganats  $La_xSr_yMnO_3$  in der er-  
sten Lage (12) enthalten sind.
- 25 6. Hochtemperatur-Brennstoffzelle (2) nach Anspruch 5,  
g e k e n n z e i c h n e t d u r c h eine unterstöchio-  
metrische Zusammensetzung des Lanthanstrontiummanganats  
 $La_xSr_yMnO_3$ .

7. Hochtemperatur-Brennstoffzelle (2) nach Anspruch 6,  
g e k e n n z e i c h n e t d u r c h Lanthanstrontium-  
manganat  $\text{La}_x\text{Sr}_y\text{MnO}_3$  mit x etwa gleich 0,78 und y etwa gleich  
0,2.

5

8. Hochtemperatur-Brennstoffzelle (2) nach einem der vorher-  
gehenden Ansprüche,  
g e k e n n z e i c h n e t d u r c h einen Anteil bis zu 1  
Mol-% Aluminiumoxid  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im ersten Elektrolyten.

10

9. Hochtemperatur-Brennstoffzelle (2) nach einem der vorher-  
gehenden Ansprüche,  
g e k e n n z e i c h n e t d u r c h einen Wert zwischen 5  
und 50  $\mu\text{m}$  für die Dicke der ersten Lage (12).

15

10. Hochtemperatur-Brennstoffzelle (2) nach einem der Ansprü-  
che 1 bis 8,  
g e k e n n z e i c h n e t d u r c h einen Wert von ange-  
nähert 35  $\mu\text{m}$  für die Dicke der ersten Lage (12).

20

11. Hochtemperatur-Brennstoffzelle (2) nach einem der vorher-  
gehenden Ansprüche,  
g e k e n n z e i c h n e t d u r c h eine zweite Lage (14)  
aus unterstöchiometrischem Lanthanstrontiummanganat

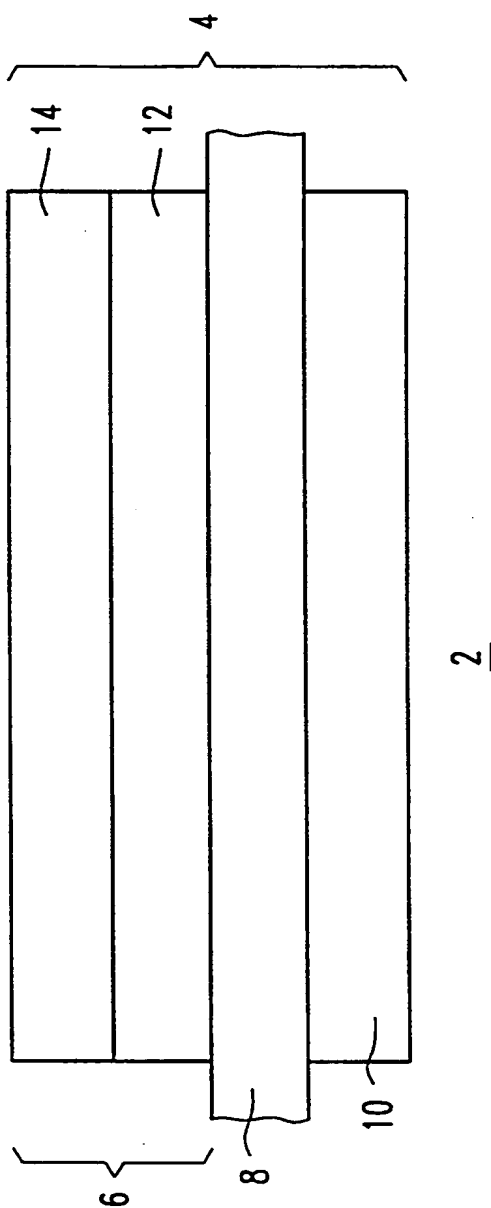
25  $\text{La}_x\text{Sr}_y\text{MnO}_3$ , die auf einer Seite der ersten Lage (12) der Ka-  
thode (4) angeordnet ist.

12. Hochtemperatur-Brennstoffzelle (2) nach Anspruch 11,  
g e k e n n z e i c h n e t d u r c h eine untere Grenze  
30 von 10  $\mu\text{m}$  für die Dicke der zweiten Lage (14).

13. Hochtemperatur-Brennstoffzelle (2) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
g e k e n n z e i c h n e t durch eine Einheit (4), die die Kathode (6), eine Anode (10) und eine zwischen den beiden  
5 (6,10) angeordnete Membran (8) umfaßt, die Zirkoniumoxid  $ZrO_2$  mit einem Anteil von 8 bis 13 Mol-% Scandiumoxid  $Sc_2O_3$  enthält.

14. Hochtemperatur-Brennstoffzelle (2) nach Anspruch 13,  
10 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Anode (10) 30 bis 50 Gew.-% Nickel Ni und 30 bis 60 Gew.-% eines zweiten Elektrolyten enthält, der Zirkoniumoxid  $ZrO_2$  mit einem Anteil von 8 bis 13 Mol% Scandiumoxid  $Sc_2O_3$  enthält.

1/1





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In national Application No

PCT/DE 98/00660

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 H01M8/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P.X	US 5 670 270 A (WALLIN STEN A) 23 September 1997 see column 4, line 41 - line 58; claims 1,2	1,5
P.Y	---	2-4
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 095, no. 004, 31 May 1995 -& JP 07 006774 A (TOHO GAS CO LTD), 10 January 1995, see abstract	2-4
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 355 (E-1573), 5 July 1994 & JP 06 096791 A (NIPPON TELEGR & TELEPH CORP), 8 April 1994, see abstract	2-4
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 July 1998

Date of mailing of the international search report

29/07/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

D'hondt, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 98/00660

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 097, no. 002, 28 February 1997 -&amp; JP 08 279363 A (TOHO GAS CO LTD), 22 October 1996, see abstract -&amp; DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 97-009201 XP002071984 see abstract -&amp; CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 126, no. 4, 27 January 1997 Columbus, Ohio, US; abstract no. 49203, TAMURA ET AL: "Solid electrolyte for fuel cells and their manufacture" XP002071981 see abstract</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1,5
A	<p>EP 0 633 619 A (NGK INSULATORS LTD) 11 January 1995 see page 3, line 4 - line 8; claim 1</p> <p style="text-align: center;">---</p>	6
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 097, no. 001, 31 January 1997 -&amp; JP 08 250135 A (TOHO GAS CO LTD), 27 September 1996, see abstract -&amp; DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 96-490707 XP002071985 see abstract -&amp; CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 125, no. 26, 23 December 1996 Columbus, Ohio, US; abstract no. 334163, TAMURA ET AL: "Solid electrolyte fuel cells and manufacture of the fuel cells" XP002071982 see abstract</p> <p style="text-align: center;">---</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 98/00660

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 097, no. 001, 31 January 1997 -&amp; JP 08 250134 A (TOHO GAS CO LTD), 27 September 1996, see abstract -&amp; DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 96-490706 XP002071986 see abstract -&amp; CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 125, no. 26, 23 December 1996 Columbus, Ohio, US; abstract no. 334164, TAMURA ET AL: "Solid electrolyte fuel cells and manufacture of the fuel cells" XP002071983 see abstract</p>	1
A	<p>WO 94 20998 A (RISOE FORSKNINGSCENTER ;BAGGER CARSTEN (DK); KINDL BRUNO (DK); MOG) 15 September 1994 see claim 1</p>	1
A	<p>ABRANTES J C C ET AL: "COMPOSITE CATHODES FOR SOLID OXIDE FUEL CELLS" PROPERTIES OF CERAMICS, MADRID, SEPT. 12 - 17, 1993, vol. VOL. 2, no. CONF. 3, 12 September 1993, DURAN P;FERNANDEZ J F, pages 323-328, XP000416113 see page 324, paragraph 4</p>	1
A	<p>US 5 413 880 A (ISHII TAKAO ET AL) 9 May 1995 see abstract</p>	
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 095, no. 004, 31 May 1995 &amp; JP 07 006768 A (TOHO GAS CO LTD), 10 January 1995, see abstract</p>	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 98/00660

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5670270	A	23-09-1997	NONE	
EP 0633619	A	11-01-1995	JP 5190180 A	30-07-1993
			US 5453330 A	26-09-1995
			DE 69316198 D	12-02-1998
			DE 69316198 T	20-05-1998
WO 9420998	A	15-09-1994	DK 22593 A	02-09-1994
			AT 153181 T	15-05-1997
			AU 6202194 A	26-09-1994
			DE 69403198 D	19-06-1997
			DE 69403198 T	21-08-1997
			EP 0687387 A	20-12-1995
			JP 8507639 T	13-08-1996
			NO 953416 A	31-10-1995
			US 5591537 A	07-01-1997
US 5413880	A	09-05-1995	JP 6107462 A	19-04-1994
			DE 69314124 D	30-10-1997
			DE 69314124 T	26-03-1998
			EP 0586264 A	09-03-1994

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In. ationales Aktenzeichen

PCT/DE 98/00660

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 H01M8/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Forschungster Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 H01M

Forschungster aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen.

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P.X	US 5 670 270 A (WALLIN STEN A) 23. September 1997 siehe Spalte 4, Zeile 41 - Zeile 58; Ansprüche 1,2	1,5
P.Y	---	2-4
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 095, no. 004, 31. Mai 1995 -& JP 07 006774 A (TOHO GAS CO LTD), 10. Januar 1995, siehe Zusammenfassung	2-4
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 355 (E-1573), 5. Juli 1994 & JP 06 096791 A (NIPPON TELEGR & TELEPH CORP), 8. April 1994, siehe Zusammenfassung	2-4
	---	
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgefüllt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Juli 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/07/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

D'hondt, J

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 98/00660

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 097, no. 002, 28.Februar 1997 -&amp; JP 08 279363 A (TOHO GAS CO LTD), 22.Oktober 1996, siehe Zusammenfassung -&amp; DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 97-009201 XP002071984 siehe Zusammenfassung -&amp; CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 126, no. 4, 27.Januar 1997 Columbus, Ohio, US; abstract no. 49203, TAMURA ET AL: "Solid electrolyte for fuel cells and their manufacture" XP002071981 siehe Zusammenfassung ---</p>	1,5
A	<p>EP 0 633 619 A (NGK INSULATORS LTD) 11.Januar 1995 siehe Seite 3, Zeile 4 - Zeile 8; Anspruch 1 ---</p>	6
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 097, no. 001, 31.Januar 1997 -&amp; JP 08 250135 A (TOHO GAS CO LTD), 27.September 1996, siehe Zusammenfassung -&amp; DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 96-490707 XP002071985 siehe Zusammenfassung -&amp; CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 125, no. 26, 23.Dezember 1996 Columbus, Ohio, US; abstract no. 334163, TAMURA ET AL: "Solid electrolyte fuel cells and manufacture of the fuel cells" XP002071982 siehe Zusammenfassung ---</p>	1
	<p>---</p> <p>-/--</p>	

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 097, no. 001, 31. Januar 1997 -&amp; JP 08 250134 A (TOHO GAS CO LTD). 27. September 1996, siehe Zusammenfassung -&amp; DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 96-490706 XP002071986 siehe Zusammenfassung -&amp; CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 125, no. 26, 23. Dezember 1996 Columbus, Ohio, US; abstract no. 334164, TAMURA ET AL: "Solid electrolyte fuel cells and manufacture of the fuel cells" XP002071983 siehe Zusammenfassung ----</p>	1
A	<p>WO 94 20998 A (RISØE FORSKNINGSCENTER ;BAGGER CARSTEN (DK); KINDL BRUNO (DK); MOG) 15. September 1994 siehe Anspruch 1 ----</p>	1
A	<p>ABRANTES J C C ET AL: "COMPOSITE CATHODES FOR SOLID OXIDE FUEL CELLS" PROPERTIES OF CERAMICS, MADRID, SEPT. 12 - 17, 1993, Bd. VOL. 2, Nr. CONF. 3, 12. September 1993, DURAN P; FERNANDEZ J F, Seiten 323-328, XP000416113 siehe Seite 324, Absatz 4 ----</p>	1
A	<p>US 5 413 880 A (ISHII TAKAO ET AL) 9. Mai 1995 siehe Zusammenfassung ----</p>	
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 095, no. 004, 31. Mai 1995 &amp; JP 07 006768 A (TOHO GAS CO LTD), 10. Januar 1995, siehe Zusammenfassung -----</p>	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In: Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 98/00660

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5670270 A	23-09-1997	KEINE	
EP 0633619 A	11-01-1995	JP 5190180 A	30-07-1993
		US 5453330 A	26-09-1995
		DE 69316198 D	12-02-1998
		DE 69316198 T	20-05-1998
WO 9420998 A	15-09-1994	DK 22593 A	02-09-1994
		AT 153181 T	15-05-1997
		AU 6202194 A	26-09-1994
		DE 69403198 D	19-06-1997
		DE 69403198 T	21-08-1997
		EP 0687387 A	20-12-1995
		JP 8507639 T	13-08-1996
		NO 953416 A	31-10-1995
		US 5591537 A	07-01-1997
US 5413880 A	09-05-1995	JP 6107462 A	19-04-1994
		DE 69314124 D	30-10-1997
		DE 69314124 T	26-03-1998
		EP 0586264 A	09-03-1994